(II) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

### BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 1 (9 TH2 CHARACA I SHALLARALLARALLA LA LA GARACA (10 TH2 CHARACA LA LA GARACA LA LA GARACA (10 TH2 TH2 TH2 TH2

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Oktober 2000 (05.10.2000)

PCT

#### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/58396 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/01616

C08K 9/06

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Februar 2000 (26.02.2000)

(25) Einreichungssprache:

Ą

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 13 810.9

DE 26. März 1999 (26.03.1999)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): QUARZWERKE GMBH [DE/DE]; Kaskadenweg 40, D-50226 Frechen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FENTEN, Norbert [DE/DE]; Widdendorfer Strasse 21, D-50189 Elsdorf (DE). WOLF, Wilfried [DE/DE]; Am Maria Born 28a, D-50354 Hürth (DE).
- (74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner, An den Gärten 7, D-51491 Overath

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN. MX. NO, NZ. PL. RO. RU. SG. SI, SK. SL. TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW). eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR. GB, GR, IE. IT, LU, MC, NL. PT. SE). OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

- (48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten 11. Oktober 2001 Fassung:
- (15) Informationen zur Berichtigung: siehe PCT Gazette Nr. 41/2001 vom 11. Oktober 2001, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Quidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF REDUCING THE DUST GENERATION OF SILICATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES STAUBVERHALTENS VON SILIKATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing the dust generation of silicates, according to which the crushed silicate is surface-coated with a polyorganosiloxane. The invention also relates to a silicate with reduced dust generation and to the use of said silicate as reinforcing filler in plastic materials.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, wobei das zerkleinerte Silikat mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten sowie die Verwendung des Silikates als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen.

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten.

Silikate, insbesondere nadelförmige Silikate wie beispielsweise Wollastonit, ein Kettensilikat, werden als verstärkende Füllstoffe für Kunststoffanwendungen eingesetzt.

10

Bei Wollastonit handelt es sich um ein natürliches Calciumsilikat der Formel Ca<sub>3</sub> [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]. Monokliner Wollastonit besteht aus SiO<sub>4</sub> -Tetraedern, die in Anordnung von Dreierketten der Formel [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6</sup> verbunden sind: Dabei sind die einzelnen Ketten durch Ca<sup>2+</sup>-Ionen miteinander verbunden. Dies erklärt, weshalb die Partikel des Wollastonits eine nadelförmige Struktur aufweisen können.

Wollastonit besitzt weiterhin vorteilhafte Stoffeigenschaften. Hierzu gehört beispielsweise das Fehlen von chemisch gebundenem Wasser, welches in anderen wasserenthaltenen Silikaten dazu führt, daß sich die Struktur beim Erhitzen durch Wasserverlust verändert. Dies würde im Falle der Einarbeitung in Kunststoffe dazu führen, daß ein verstärkender Effekt nicht mehr erzielt würde. Weitere Vorteile sind der geringe Schrumpfungsgrad beim Trocknen und beim Erhitzen, ein sehr geringer Expansionskoeffizient und gute mechanische Eigenschaften der hergestellten Kunststoffprodukte, die Wollastonit enthalten. Neben der Anwendung als Additiv für Kunststoffe wird Wollastonit auch verwendet zur Herstellung von keramischen Produkten, Sanitärartikeln und Porzellan.

Die vorliegende Erfindung betrifft vorwiegend den Einsatz des Wollastonites in Kunststoffen.

Dabei wird der Wollastonit als Füllstoff hergestellt durch Mahlung des gewonnenen Wollastonites mit nachfolgender Windsichtung. Man erhält dann nadelförmi-

ge Wollastonitteilchen, die entweder direkt in die Kunststoffmischung eingearbeitet werden oder in Form von polymeren Vormischungen mit Anteilen von 10 bis 40 Gew. % Wollastonit in die Kunststoffe eingearbeitet werden. Aufgrund der nadelförmigen Struktur des Wollastonites erzielt man eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Kunststoff und bei den daraus hergestellten Kunststofformteilen.

Zusätzlich wird gemäß dem Stand der Technik der Wollastonit häufig mit Silanverbindungen beschichtet, um eine bessere Einbindung in das Kunststoffmaterial zu erzielen. Dabei werden beispielsweise Oberflächenbeschichtungen mit Aminosilan, Epoxysilan, Methacrylsilan, Trimethylsilan, Vinylsilan oder Alkylsilan vorgenommen.

Diese Silikatmaterialien des Standes der Technik besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aufgrund der durch die Silanbeschichtung erhöhten Dispersität eine verstärkte Staubbildung aufweisen. Die Staubanteile sind feinstteilige Silikatteilchen, die im wesentlichen keine nadelförmige Struktur mehr aufweisen und daher im Kunststoff keinerlei Verstärkungseffekte bewirken können. Dies bedeutet, daß ein Teil des eingesetzten Silikatfüllstoffes nicht wirksam ist und lediglich als nicht verstärkender pulverförmiger Füllstoff wirkt.

Man hat versucht, diesen Nachteil zunächst dadurch zu beheben, daß man den Wollastonit verschiedenen Verfahren unterzogen hat, um das Staubverhalten zu mindern. Derartige Verfahren sind jedoch relativ kostenaufwendig und teuer und führen daher zu einer erheblichen Verteuerung dieses Rohstoffes, so daß er aus Kostengründen als verstärkender Füllstoff für Kunststoffe uninteressant wird. Damit ist dieser Rohstoff zu anderen Rohstoffen, wie Glasfasern oder anderen Fasermaterialien, die ebenfalls als verstärkende Füllstoffe eingesetzt werden, nicht mehr konkurrenzfähig.

Die technische Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, insbesondere von Wollastonit

zur Verfügung zu stellen, das möglichst kostengünstig durchführbar ist und zu einer erheblichen Verringerung des Staubverhaltens des Wollastonites führt.

Dieses technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man das zerkleinerte Silikat, insbesondere den Wollastonit mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet.

Es wurde nämlich gefunden, daß im Gegensatz zu bisherigen Oberflächenbeschichtungen aus Silanen die Beschichtung mit Polyorganosiloxanen zu einer erheblichen Verminderung des Staubverhaltens von weit über 50 % gegenüber den Materialien des Standes des Technik führt. Die Oberflächenbeschichtung der Silikate ist ein einfacher kostengünstiger Prozeß. So werden die entsprechenden Oberflächenbeschichtungsmittel üblicherweise durch Mischen des Materials in einem Fluidmischer oberflächlich aufgebracht. Weiterhin ist diese Technik bei der Beschichtung mit entsprechenden Silanverbindungen bereits erprobt. Durch diese einfache Methode, das Staubverhalten der Silikate zu vermindern, sind die bisherigen mehrstufigen physikalischen Verfahren zur Verminderung des Staubverhaltens nicht mehr notwendig und können auf einfache Weise ersetzt werden.

Dabei war es besonders erstaunlich, daß eine Reduzierung des Staubverhaltens bei der Oberflächenbeschichtung mit entsprechenden Silanverbindungen nicht oder nur in geringem Maße eintritt, während die Beschichtung mit Polyorganosiloxanen zu signifikanten Verminderungen des Staubverhaltens führt. Hierzu wurden entsprechende Vergleichsversuche durchgeführt, die im experimentellen Teil der Anmeldung weiter beschrieben werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird für die Oberflächenbeschichtung ein Polyorganosiloxan in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt. Als besonders bevorzugtes Polyorganosiloxan wird ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt.

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, läßt sich mit diesen Polyorganosiloxanen das Staubverhalten von Silikaten, insbesondere Calciummetasilikaten und ganz besonders bevorzugt Wollastoniten reduzieren.

Überraschenderweise stellte sich hierbei heraus, daß durch die staubreduzierende Oberflächenbeschichtung eine gute Einbindung des Füllstoffes in das Kunststoffmaterial erzielt wurde. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanverbindungen wird hier derselbe Effekt erreicht wie mit entsprechenden funktionellen Silanverbindungen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten, das mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist, einen Staubanteil nach Heubach von 500 bis 1200 mg/100 g besitzt und wobei das Silikat eine spezifische Oberfläche gemessen nach DIN 66132-BET von 0,5 bis 1,5 m²/g hat.

15

In bevorzugter Weise handelt es sich bei dem Silikat um ein Calciummetasilikat, besonders bevorzugt um einen Wollastonit. Das Silikat ist bevorzugt mit 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet. Als Oberflächenbeschichtungsmittel wird bevorzugt ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt. Das Silikat wird als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen, insbesondere Polyurethan, Polyamid und Polypropylen, eingesetzt. Die Herstellung des Silikates erfolgt durch Mahlen des Wollastonits auf einer entsprechenden Zerkleinerungsanlage wie beispielsweise einer Gegenstrahlprallmahlanlage. Das zerkleinerte Fertigprodukt wird dann aus der Zerkleinerungsanlage entnommen und in einem Fluidmischer mit dem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet. Diese Beschichtung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C infolge Reibungswärme. Nach dem Beschichten wird das Material auf Raumtemperatur gekühlt. Man erhält als Endprodukt einen staubarmen beschichteten Wollastonit mit den oben angegebenen Eigenschaften.

31)

In den nachfolgenden Figuren wird das erfindungsgemäße Produkt näher gekennzeichnet.

Fig 1 zeigt ein FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes als Pressling. Die Figur zeigt die Transmissionen in % in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>.

- Fig. 2 zeigt ein weiteres FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes. Die Auswertung erfolgt als Darstellung der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Der Rohstoff Wollastonit wurde aus dem FTIR-Spektrum mathematisch subtrahiert.
- Fig. 3 zeigt den Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit von der Nadellänge. Dabei ist die Nadellänge in Nadellängenklassen in µm angegeben.
- Fig. 4 zeigt den Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit des Nadeldurchmessers. Der Nadeldurchmesser wird in Nadeldurchmesserklassen in µm angegeben.
  - Fig. 5 zeigt schließlich das mittlere Länge-Durchmesser-Verhältnis des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit von der Nadellänge. Die Nadellänge ist in Nadellängenklassen in µm angegeben.

20

Dieses Material wird bevorzugt als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen eingesetzt und führt hier zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zugfestigkeit und der Versteifung des Verbundstoffes. Besonders bevorzugt erfolgt der Einsatz als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen ausgewählt aus der Gruppe Polyurethan, Polyamid, Polypropylen. Weitere Vorteile liegen in einer hohen Durchsatzleistung am Extruder aufgrund guter Dispergierbarkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit des Materials, geringerer Schwindung und höherer Maßhaltigkeit der Wollastonit-haltigen polymeren Vormischung durch Versteinerung des linearen Ausdehnungsqueffizienten. Die mit dem Material als verstärkendem Füllstoff hergestellten Kunststoffteile besitzen eine exzellente Oberflächenqualität aufgrund der feinteiligen Nadelstruktur des Materials. Weiterhin

wird die Wärmeformbeständigkeit verbessert und die Kriechneigung verringert. Durch den Einsatz der verstärkenden Füllstoffe wird auch eine Erhöhung der Oberflächenhärte der Vormischung, bedingt durch die Härte des Füllstoffes erzielt, mit einer optimalen Einbindung des Materials in den Kunststoff.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu beschränken.

#### BEISPIELE

#### Beispiel 1

#### 5 Herstellung des mit Polyorganosiloxan beschichteten Wollastonits

1000 kg Wollastonit werden auf einer Gegenstrahlprallmahlanlage (Majac) zerkleinert. Die Strahlmühle arbeitet mit 2 Borcarbiddüsen und einem Arbeitsdruck
von 7 bar. Der Sichter zum Abscheiden nicht zerkleinerter Grobpartikel wird mit
einer Drehzahl in Höhe von 1800 U/min betrieben. Die Abscheidung des Fertigproduktes erfolgt im Filter.

75 kg des so zerkleinerten Wollastonits werden in einem Thyssen-Henschel-Fluidmischer FM250D mit 750 g eines Polysiloxan-Polyether-Copolymers 15 (TEGOSTAB B 8427, TH. GOLDSCHMIDT AG, Essen) beschichtet.

Die Drehzahl der Mischwerkzeuge (Bodenräumer, Fluidisierflügel. Hornwerkzeuge) beträgt 1200 U/min. Der Fluidmischer ist doppelwandig und ermöglicht das Einstellen bestimmter Temperaturprofile unabhängig von der Reibungswärme durch indirekte Beheizung mit heißem Wasser bzw. Wasserdampf. Das im Wollastonit eingestellte Temperaturprofil erreicht 80 °C.

Anschließend wird der beschichtete Wollastonit mit einer Materialtemperatur von 80 °C in einem doppelwandigem Kühlmischer (Thyssen-Henschel Typ 650) auf Raumtemperatur gekühlt. Die Mischwerkzeuge sind vergleichbar den Mischwerkzeugen des Fluidmischers. Die Drehzahl beträgt 140 U/min.

Man erhält als Endprodukt einen staubarmen, beschichteten Wollastonit.

Figur 1 zeigt ein FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes als Preßling. Die Figur zeigt die Transmissionen in % in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Die

Schwingungsbanden sind charakteristisch für das System Wollastonit beschichtet mit Polyorganosiloxanen.

Die Figur 2 zeigt ein weiteres FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes. Die Auswertung erfolgte als Darstellung der Absorbtion in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Es wurde nur die Wellenzahl von 2.400 bis 3.600 erfaßt und im Rahmen der vorliegenden Analyse der Rohstoff Wollastonit aus dem FTIR-Spektrum mathematisch substrahiert. Als Folge davon zeigt Figur 2 lediglich die Schwingungsbanden der Oberflächenbeschichtung, nämlich des Polyorganosiloxanes auf der Oberfläche von Wollastonit insbesondere im Bereich von 2.800 - 3.100 Wellenzahlen. In diesem Wellenzahlenbereich sind insbesondere die CH-Schwingungen typisch. Die so erhaltene Abbildung ist daher ein charakteristischer Fingerabdruck für das Oberflächenadditiv und beschreibt die besondere Struktur des verwendeten Polyorganosiloxans.

15

Die Figuren 3, 4 und 5 charakterisieren das erhaltene Produkt. bezüglich der Nadellänge (Figur 3), des Nadeldurchmessers (Figur 4) und des mittleren L/D-Verhältnisses (Länge-Durchmesser), in Abhängigkeit von der Nadellänge (Figur 5).

20

#### Beispiel 2

#### Staubmessung

- In diesem Beispiel wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte erfindungsgemäße Produkt im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik auf ihr Staubverhalten untersucht. Im einzelnen wurden folgende Produkte geprüft:
  - a) Wollastonit gemäß Beispiel 1
- b) Wollastonit ohne Additiv (Stand der Technik)
  - c) Wollastonit mit Aminosilan als Additiv (Stand der Technik)

Die Bestimmung des Staubverhaltens wurde mit folgender Methode vorgenommen:

- Staubmessung mit dem Dustmeter nach Heubach
- Bestimmung der spezifische Oberfläche DIN 66132 BET
- Staubmessung mit dem Dustmeter nach Heubach
  Für die Untersuchung wird ein Heubach-Dustmeter, eine Analysenwaage
  sowie ein Filter GF 92 (S + S) eingesetzt. Das Meßgerät besteht aus Basisgerät mit Luftmessung (Volumen, Temperatur, Antriebsmotor, Vakuumdruckpumpe). Es enthält Ausleger mit
  - Haltern f
    ür Aufbauten
  - Staubentwicklungsgefäß
  - Grobabschneider
- Luftfiltrationsgefäß

#### a) Montage

10

Das Saugrohr mit Schlaucholive wird fest auf den Gewindestutzen geschraubt, das Stabilisator-Rohr auf den Zapfen gesteckt, mit dem Klemmkloben fixiert und der Fuß an den Rohrenden befestigt. Die kurzen Stativstangen können an jeder Stelle des Auslegers fixiert werden. Mit Hilfe der Doppelmuffe und der Stativklemme wird der gewünschte Aufbau erstellt.

#### 25 b) Funktion und Arbeitsweise

Die zu prüfende Substanz wird im rotierenden Staubentwicklunggefäß in Bewegung gehalten. Der Staub wird von einem axial eintretenden Luftstrom erfaßt und passiert einen Grobabschneider aus Glas, in dem grobe, nicht flugfähige Partikel sedimentieren. Der im Luftstrom verbleibende Staub wird auf einem Filter abgeschieden. Den zur Prüfung erforderlichen Luftdruck erzeugt eine Vakuum-Druck-Pumpe; druckseitig erfolgt die Luftmengenmessung.

#### c) Durchführung der Messung

Einstellung des gewünschten Luftdurchflusses :

Empfohlen wird ein Luftvolumen von 100 I bei einer Meßdauer von 5 min (20 I/min).

Eine Einheit des Zählwerkes entspricht 0,1 I, d. h. für z. B. 100 I Luft sind am Sollwertsteller des vierstelligen Zählwerkes "1000" vorzuwählen. Das mit Filterpapier belegte Lutffiltrationsgefäß wird mit der Pumpe verbunden, das Nadelventil am Flowmeter ganz geöffnet, Netzschalter betätigt, Wahlschalter ausgerastet (Automatikbetrieb), am Sollwertsteller 20 I ("0200") vorgewählt. Nach Drücken der Taste "Start" setzt sich die Pumpe in Betrieb und schaltet nach 20 I selbsttätig ab. Das Nadelventil an der Pumpe wird soweit geschlossen bzw. geöffnet, bis die vorgewählten 20 I in genau 1 min. gefördert werden. Sämtliche weiteren Messungen erfolgen jetzt mit einem Durchfluß von 20 I Luft/min.

#### d) Staubmessung

20

Das abgewogene Prüfgut wird in das Staubentwicklungsgefäß eingebracht; je nach Schüttdichte 25 g, 50 g oder 100 g. Bis zu einer Schüttdichte von 0,5 g/ml sollte die Einwaage 25 g bzw. 50 g betragen, darüber 100 g.

Vor Beginn der Messung wird das mit Filterpapier belegte Luftfiltrationsgefäß ausgewogen (m<sub>1</sub>). Am vierstelligen digitalen Sollwertsteller ist die gewünschte Luftmenge vorgewählt. Wenn alle Verbindungen vom Staubentwicklungsgefäß bis zur Pumpe hergestellt sind, drückt man die Taste "Start" und setzt sowohl den Getriebemotor als auch die Pumpe in Betrieb. Ist die vorgewählte Luftmenge erreicht, wird beides automatisch gestoppt. Erneutes Auswiegen des Filtrationsgefäßes ergibt m<sub>2</sub>. Der am Filter verbleibende Gummistopfen sollte vor der Wägung außen mit Putzpapier gereinigt werden.

e) Standard-Meßbedingungen für QW-Produkte

Die das Meßgerät durchströmende Luft wird immer durch einen vorgeschalteten

Trockenturm gefahren, um den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Staubentwicklung auszuschalten.

Luftvolumen:

20 l/min.

Meßdauer:

5 min.

Einwaage:

50 g

Filter:

GF 92, Schleichter & Schüll

f) Auswertung

10

3:0

Die Staubungszahl "s" entspricht der von 100 g Prüfgut bei den normierten Bedingungen entwickelten Staubmenge in mg.

Sie wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_2 - m_1$$
  
 $s = ---- \times 10^5$ 

Hierin bedeuten:

25 M<sub>0</sub> Einwaage in g der Probe

m<sub>1</sub> Masse des Filtergehäuses mit eingelegtem Filter vor der Messung

m<sub>2</sub> Masse des Filtergehäuses mit eingelegtem Filter nach der Messung

Die Staubungszahl "s" aller drei Proben wurde ermittelt. Die Tabelle 1 zeigt die Staubungszahl in mg/100 g.

Tabelle 1:

Material	Staubungszahl
·	[mg/100 g]
Wollastonit nach Beispiel 1	700
Wollastonit ohne Additiv	1.200
Wollastonit mit Aminosilan	1.500

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der Wollastonit gemäß Beispiel 1 eine um mehr als 50 % niedrigere Staubzahl aufweist als der Wollastonit gemäß dem Stand der Technik, der mit Aminosilan beschichtet ist.

- 2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach DIN 66132 BET
- In dem nachfolgenden Versuch wurde die spezifische Oberfläche des Wollastonit gemäß Beispiel 1 sowie der Vergleichsprodukte aus dem Stand der Technik ermittelt. Die spezifische Oberfläche ist bei Materialien besonders hoch, die einen hohen Staubanteil enthalten, da der Staub eine große spezifische Oberfläche besitzt. Für die drei Produkte konnten folgende Daten ermittelt werden, die in Tabel15 le 2 dargestellt sind.

Tabelle 2:

Material	spez. Oberfläche		
	[m²/g]		
Wollastonit nach Beispiel 1	0,8		
Wollastonit mit Aminosilan	1,2		

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäßen Produktes geringer ist als die spezifische Oberfläche des Wollastonits mit Aminosilan.

#### Beispiel 3

# Herstellung eines Formteiles aus Kunststoff (Polyurethan) mit verstärkendem Füllstoff Wollastonit

Mit dem Wollastonit-Produkt aus Beispiel 1 sowie mit einem Vergleichsprodukt, nämlich Wollastonit mit Aminosilan beschichtet, wurde ein Kunststofformteil folgender Zusammensetzung hergestellt :

#### 10 Polyol

Polyether 64,4 Gew.Tl Glycerin / 85 PO / 15 EO, OHZ = 35

Diethytoluylendiamin 35 Gew.TI

Diazabicyclooctan 0,5 Gew.TI

Dibutylzimtdilaurat 0,1 Gew.TI

15

#### Semiprepolymer

Polyether Glycerin / 85 PO / 15 EO , OHZ = 35

Diphenylmethan - 4,4'- Diisocyanat

NCO-Gehalt 18 %

20

Das Mischungsverhältnis betrug 100 Gew.Tl Polyol und 107 Gew.Tl Semiprepolymer sowie 20 Gew.Tl Wollastonit im Elastomer. Aus dem so hergestellten Kunststoff wurde ein Kunststofformteil spritzgegegossen und auf seine mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Es wurden die nachfolgenden in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse erzielt:

Tabelle 4:

	Wollastonit mit	Wollastonit nach
·	Aminosilan	Beispiel 1
Shore D Härte nach DIN 53505	63	64
Zugfestigkeit nach DIN 53455	25	25
Bruchdehnung in % nach DIN 53455	100	130
Biege-E-Modul (Mpa) nach DIN 53457	1.600	1.800
Schwindung in % nach DIN 53464	0,5	0,4

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes, in dem das Wollastonit gemäß Beispiel 1 eingesetzt wird, gegenüber den mechanischen Eigenschaften herkömmlicher verstärkter Kunststoffe, überlegen ist.

#### Beispiel 4

13

# Herstellung eines Formteils aus Kunststoff (Polypropylen) mit verstärkendem Füllstoff Wollastonit

Es wird ein Polypropylen Copolymer hergestellt mit einem Anteil von 20 Gew.-% Wollastonit gemäß Beispiel 1 sowie mit einem Vergleichsprodukt, nämlich Wollastonit mit Alkylsilan beschichtet. Aus diesem Material wird ein Kunststofformteil hergestellt und seine mechanischen Eigenschaften ermittelt. Es wurden die nachfolgenden in Tabelle 5 angegebenen Ergebnisse erzielt:

Tabelle 5:

	Wollastonit mit	Wollastonit nach
·	Alkylsilan	Beispiel 1
Zugfestigkeit (MPa) DIN 53455	18,4	19,1
Reißdehnung (%) DIN 53455	30,4	17,9
E-Modul (Gpa) DIN 53457	2,266	2,233
Schlagzähigkeit (Izod) (kJ/m³)	······································	
ohne Kerbe, Iso 180	50,4	89,0
mit Kerbe, Iso 180	19,0	23,5
Formbeständigkeit in der Wärme HDT-B (°C) DIN 53461	123	115

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die mechanschen Eigenschaften des Kunststoffes, in dem Wollastonit gemäß Beispiel 1 eingesetzt wird, gegenüber herkömmlich verstärktem Polypropylen verbessert sind.

#### Patentansprüche

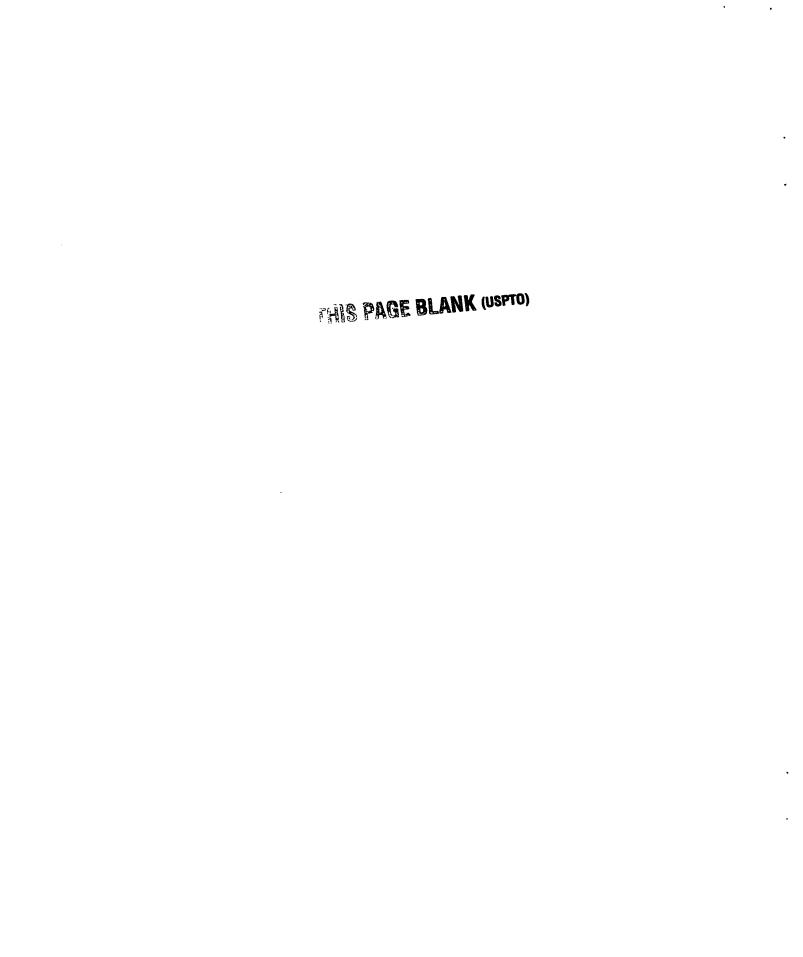
 Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte Silikat mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet wird.

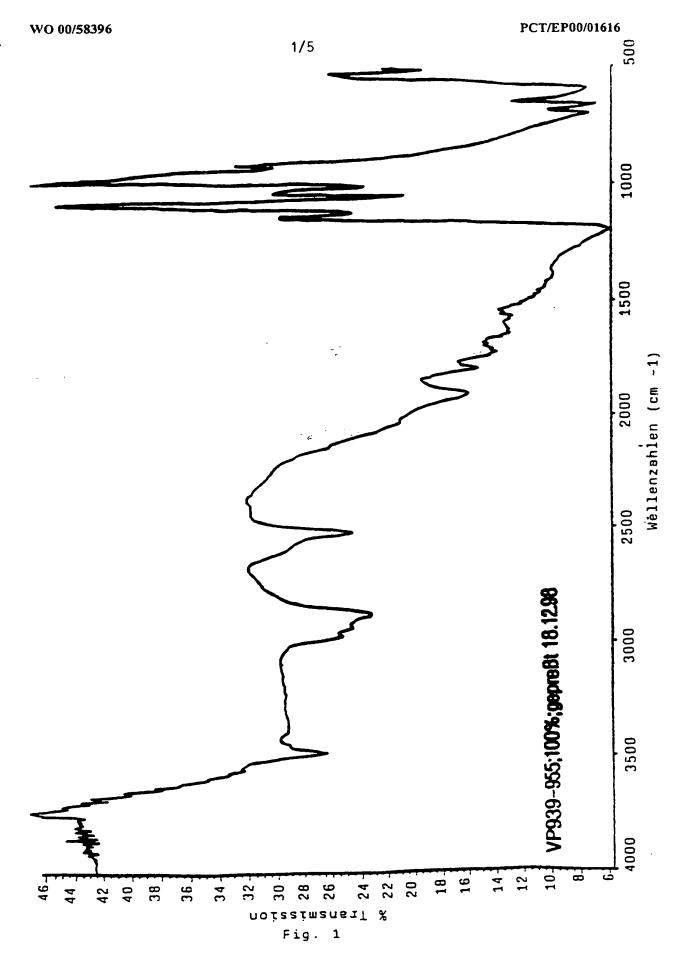
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung 0,1 bis 4 Gew.-% eines Polyorganosiloxans eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Polyorganosiloxans eingesetzt werden.
- 4. Verfahren nach den Anprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyorganosiloxan ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt wird.
  - 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat Calciummetasilikat eingesetzt wird.
- 20 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat Wollastonit eingesetzt wird.
- 7. Silikat mit reduziertem Staubverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist und die folgenden Eigenschaften aufweist:
  - spezifische Oberfläche (DIN66132-BET) 0,5 bis 1,5 m²/g
  - Staubanteil (nach Heubach) 500 bis 1200 mg/100g
- 8. Silikat nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Calciummetasilikat ist.

9. Silikat nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Wollastonit ist.

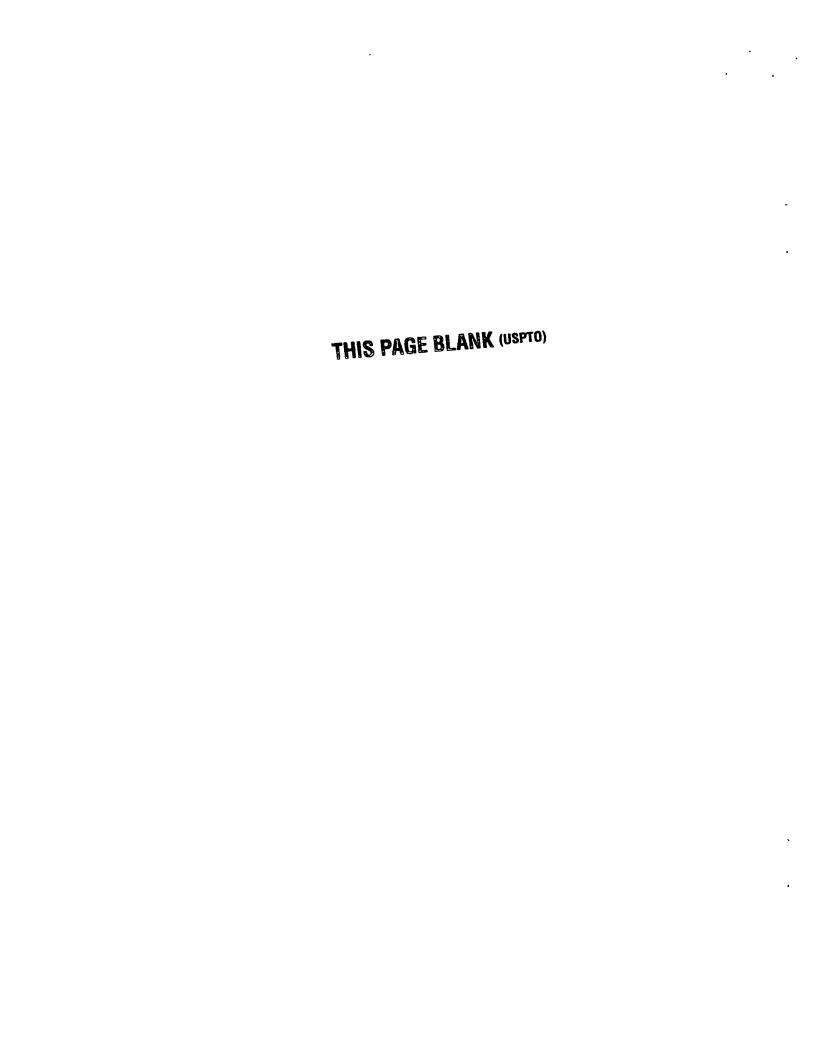
- 10. Silikat nach den Ansprüchen 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit 0,1 bis 4 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist.
- 11. Silikat nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,5 bis 1,5 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist.
- 10 12. Silikat nach den Anprüchen 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Polysiloxan-Polyether-Copolymer oberflächenbeschichtet ist.
  - 13. Verwendung des Silikates nach den Ansprüchen 7 bis 12 als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen.
  - 14. Verwendung nach Anspruch 13 als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen ausgewählt aus der Gruppe Polyurethan, Polyamid und Polypropylen.

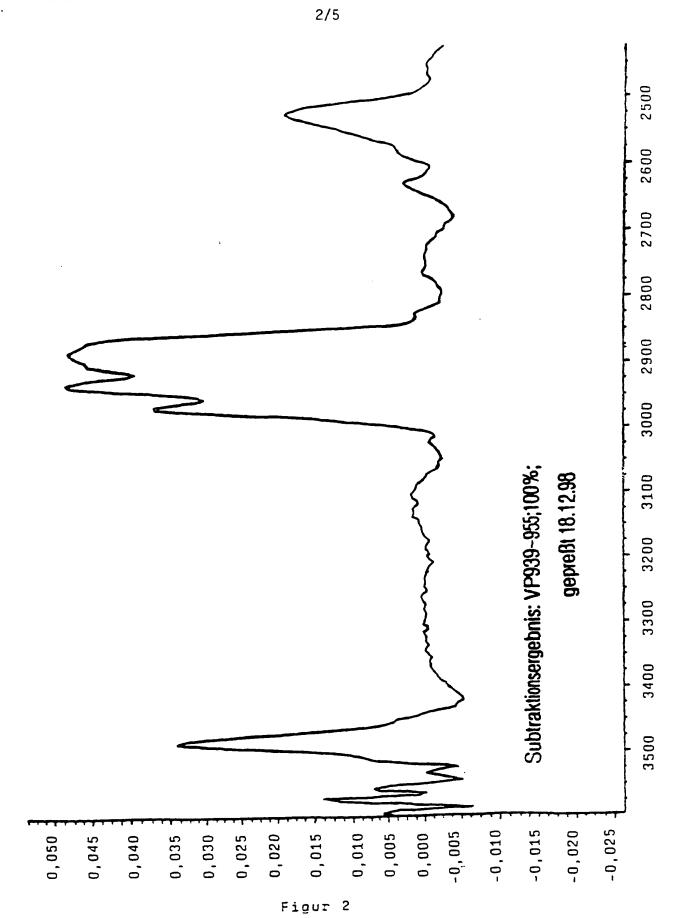
15



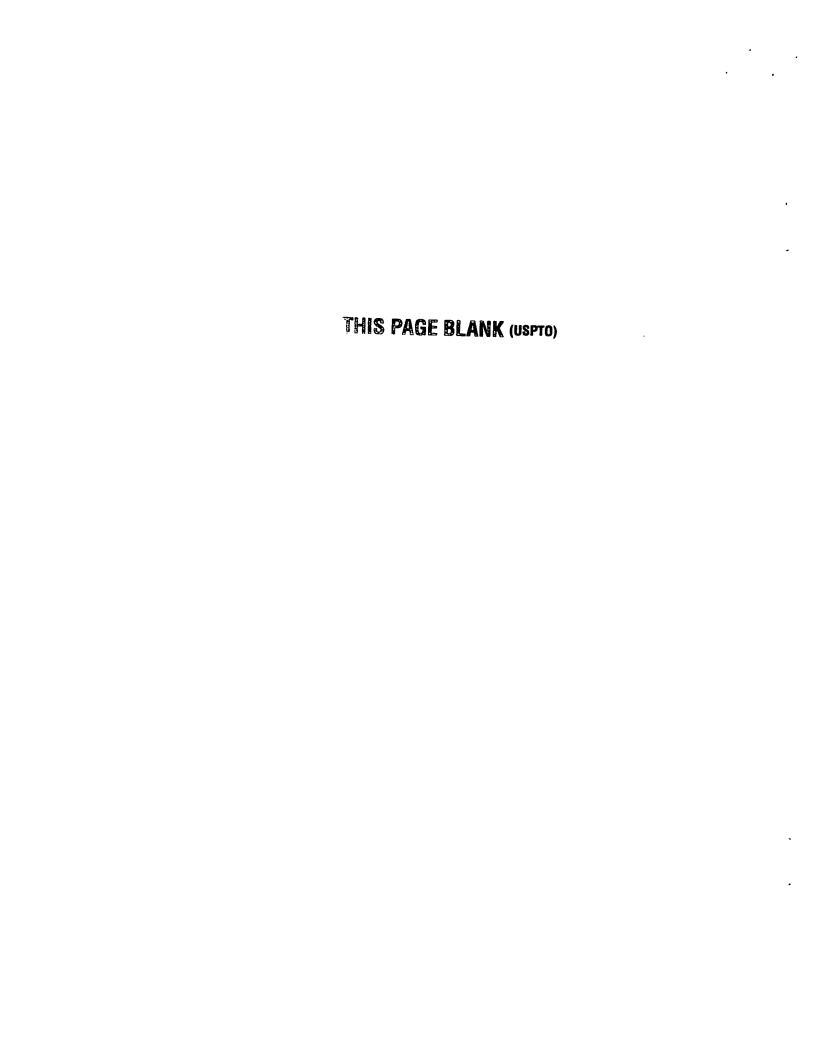


BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91) ISA / EP

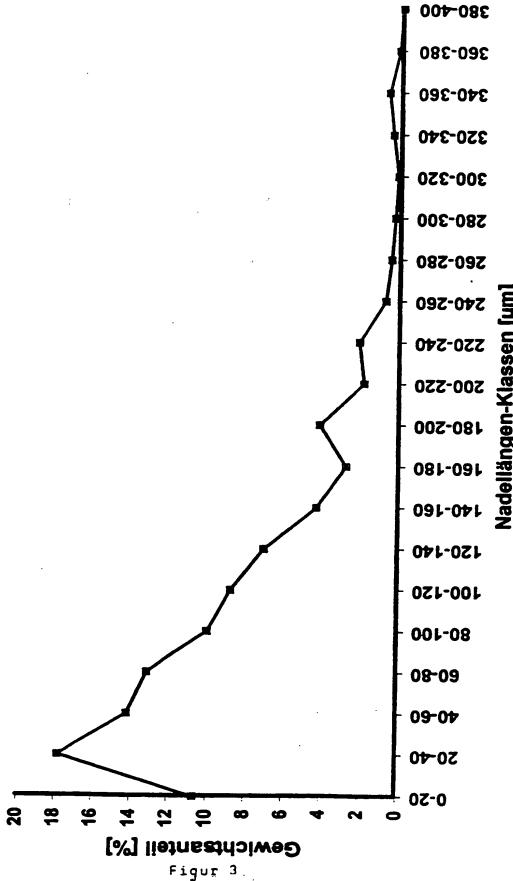




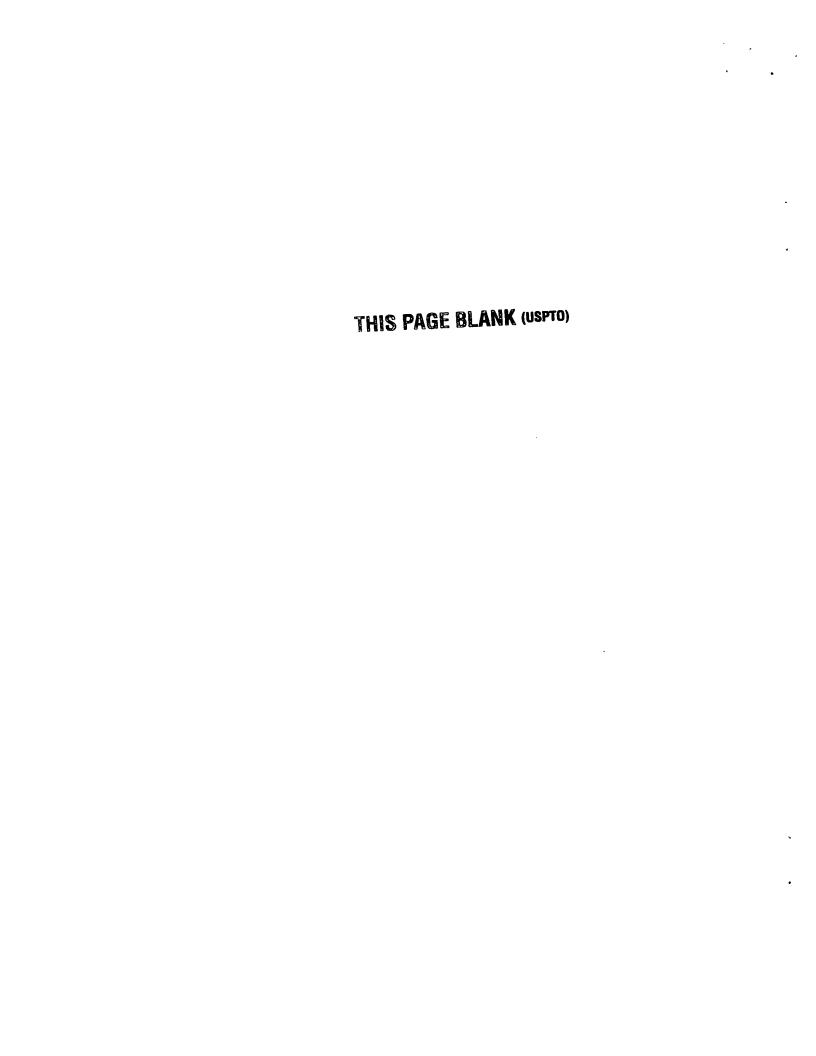
BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91) ISA / EP



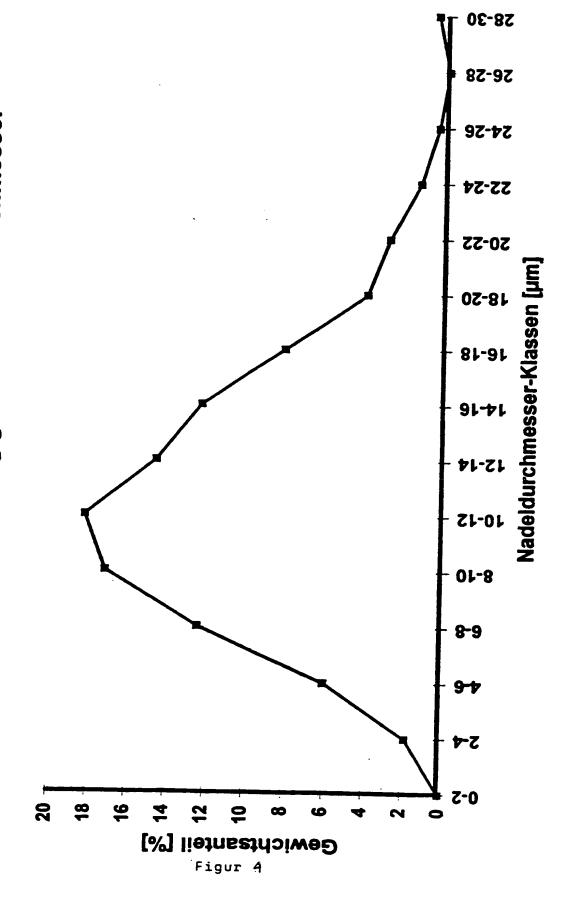




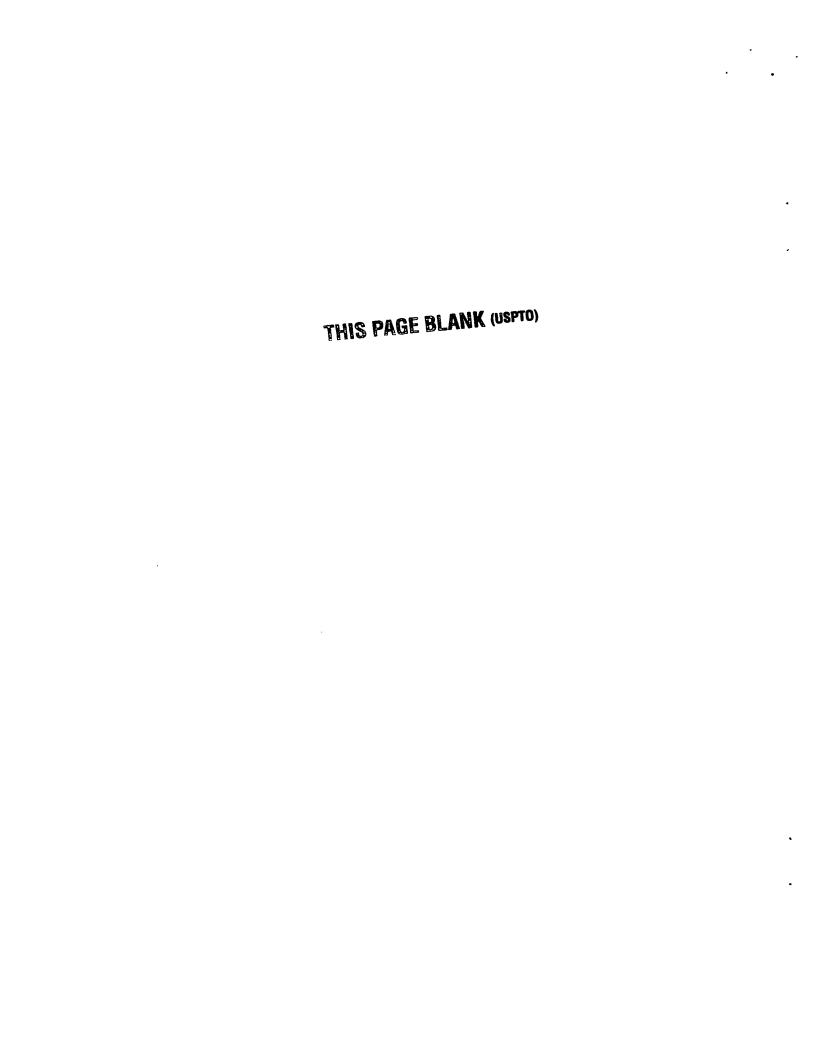
**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 



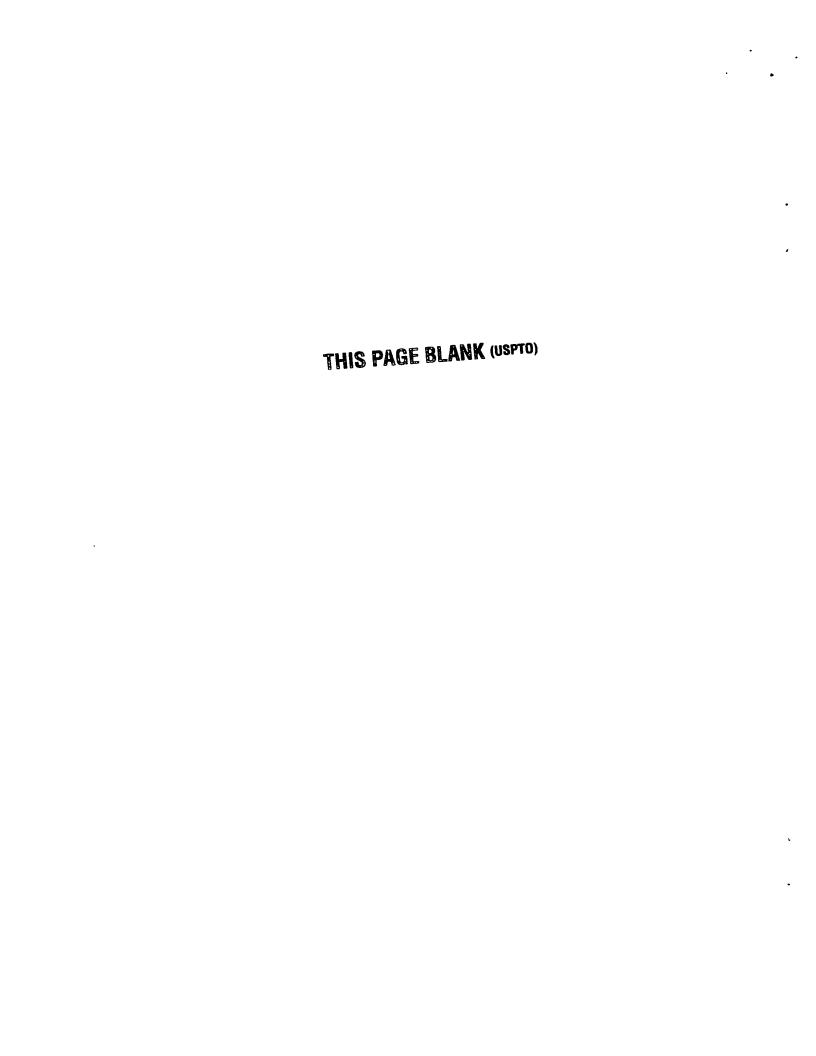




# **ERSATZBLATT (REGEL 26)**



Figur 5



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCT/EP 00/01616

Α.	CLA	SSIFICATION OF SUBJECT	MATTER
IP	C	7 C08K9/06	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

 $\label{lem:minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} IPC \ 7 \ C08K$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.		
P,X	EP 0 913 431 A (TODA KOGYO CORP) 6 May 1999 (1999-05-06) page 7, line 15 -page 8, line 32 page 11, line 35 - line 54	1-14		
X	DE 34 39 745 A (LUGATO CHEMIE DR BUECHTEMANN G) 15 May 1985 (1985-05-15) page 4, paragraph 4 -page 6, paragraph 1	1-3,5-14		
X	US 4 184 880 A (HUBER PETER ET AL) 22 January 1980 (1980-01-22) claim 1	1-3,5-14		
X	EP 0 843 029 A (BAYER AG) 20 May 1998 (1998-05-20) claims 1,2	1-3,5-12		

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 July 2000	02/08/2000
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, G

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No
PCT/EP 00/01616

		PC1/EP 00/01616			
C.(Continu	C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.			
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 7, 17 August 1998 (1998-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 82241, METCALFE, E.: "Silicon-based flame retardants" XP002142088 abstract & RECENT ADV. FLAME RETARD. POLYM. MATER., vol. 8, 1997, pages 129-135,	1-3,5-12			
X	GB 2 284 214 A (GEN ELECTRIC) 31 May 1995 (1995-05-31) page 8, line 10 - line 30	1,7,13, 14			
Α	EP 0 591 676 A (KIMBERLY CLARK CO) 13 April 1994 (1994-04-13)	1,4			
		·			
_					

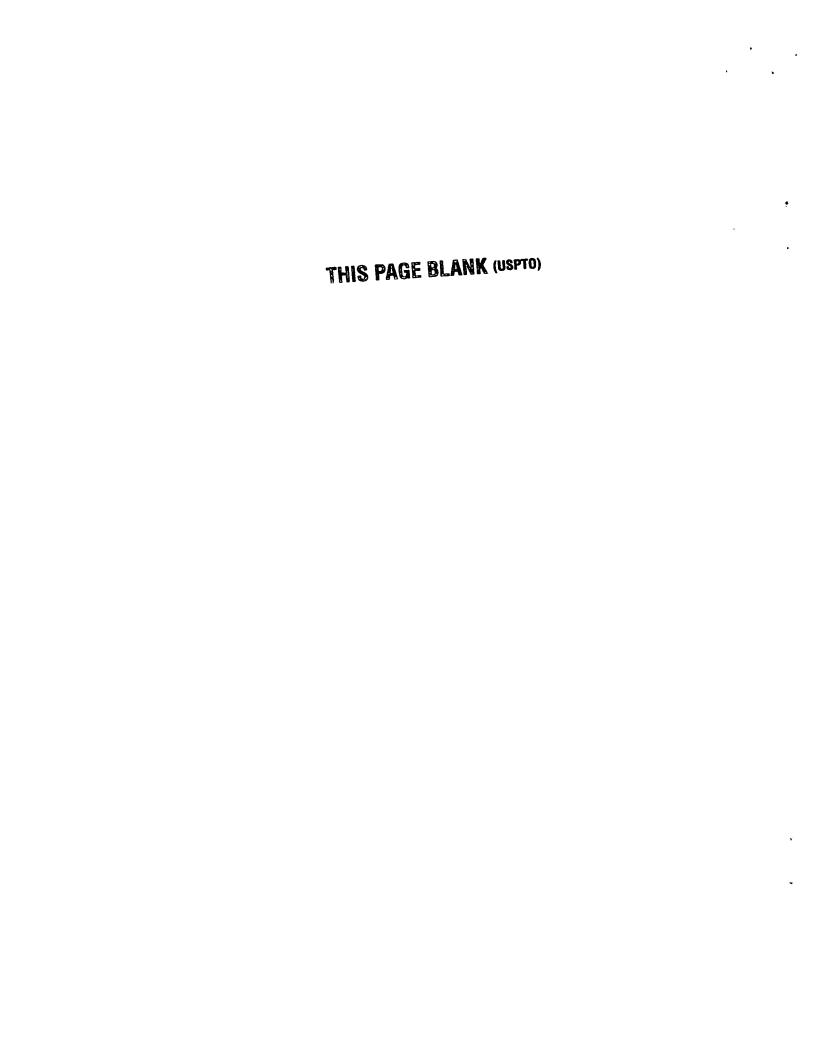
1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .onal Application No PCT/EP 00/01616

	tent document in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
ΕP	0913431	Α	06-05-1999	JP	11323174 A	26-11-1999
DE	3439745	Α	15-05-1985	NONE		
US	4184880	Α	22-01-1980	DE	2641699 A	23-03-1978
				CA	1087336 A	07-10-1980
				FR	2364951 A	14-04-1978
				GB	1564252 A	02-04-1980
				JP JP	962460 C 53042243 A	20-07-1979 17-04-1978
				JP	53044504 B	29-11-1978
EP	0843029	Α	20-05-1998	DE	19647571 A	20-05-1998
				CN	1184869 A	17-06-1998
				JP	10168657 A	23-06-1998
				US	5969008 A	19-10-1999
GB	2284214	Α	31-05-1995	DE	4442158 A	01-06-1995
				FR	2713233 A	09-06-1995
				- JP	7216234 A	15-08-1995
EP.	0591676	 A	13-04-1994	AU	660564 B	29-06-1995
				AU	4893393 A	27-01-1994
				ΑU	674181 B	12-12-1996
				AU	5357794 A	09-05-1994
				CA	2090793 A	10-04-1994
				CA	2146750 A	28-04-1994
				CN CN	1089209 A,B 1216308 A	13-07-1994 12-05-1999
				CN	1216306 A 1225399 A	11-08-1999
				DE	69319607 D	13-08-1998
				DE	69319607 T	05-11-1998
				EP	0663934 A	26-07-1995
				ES	2121098 T	16-11-1998
				JP	6200465 A	19-07-1994
				JP	8502097 T	05-03-1996
				MX	9306259 A	29-04-1994
				WO	9409066 A	28-04-1994
				US	5665803 A	09-09-1997
				ZA	9306315 A	23-03-1994



#### . INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter .onales Aktenzeichen PCT/EP 00/01616

•		PCT/EP 0	0/01616
A. KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08K9/06		
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C08K	le)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebie	ste fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendel	e Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		* <del> </del>
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Ρ,Χ	EP 0 913 431 A (TODA KOGYO CORP) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Seite 7, Zeile 15 -Seite 8, Zeile Seite 11, Zeile 35 - Zeile 54	. 32	1-14
X	DE 34 39 745 A (LUGATO CHEMIE DR BUECHTEMANN G) 15. Mai 1985 (1985-05-15) Seite 4, Absatz 4 -Seite 6, Absatz 1		1-3,5-14
X	US 4 184 880 A (HUBER PETER ET A 22. Januar 1980 (1980-01-22) Anspruch 1	aL)	1-3,5-14
X	EP 0 843 029 A (BAYER AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Ansprüche 1,2		1-3,5-12
,		-/- <del>-</del>	
	I tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"Besonder "A" Veröffe aber r	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach d oder dem Prioritätsdatum veröffentl Armeldung nicht kollidiert, sondem Erfindung zugrundeliegenden Prinz	icht worden ist und mit der nur zum Verständnis des der
*L* Veröffe	Idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- pag zu lassen oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Be- kann allein aufgrund dieser Veröffer erfinderischer Tätigkeit beruhend be	ntlichung nicht als neu oder auf
ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie stührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	"Y' Veröffentlichung von besonderer Be- kann nicht als auf erfinderischer Tä- werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategorit- diese Verbindung für einen Fachma "&" Veröffentlichung, die Mitglied dersell	igket beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen s in Verbindung gebracht wird und um naheliegend ist
	peanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen	
	7. Juli 2000	02/08/2000	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, G	

1

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 00/01616

.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  ategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.			
tegorie°	веzексплилд дет veromentilichung, soweit errordenich unter Angabe der in Betracht komm	renden lelle	Detr. Anspruch Nr.
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 7, 17. August 1998 (1998-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 82241, METCALFE, E.: "Silicon-based flame retardants" XP002142088 Zusammenfassung & RECENT ADV. FLAME RETARD. POLYM. MATER., Bd. 8, 1997, Seiten 129-135,		1-3,5-12
<b>(</b>	GB 2 284 214 A (GEN ELECTRIC) 31. Mai 1995 (1995-05-31) Seite 8, Zeile 10 - Zeile 30		1,7,13, 14
A	EP 0 591 676 A (KIMBERLY CLARK CO) 13. April 1994 (1994-04-13)		1,4

1

# . INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Inales Aktenzeichen PCT/EP 00/01616

lm Rechero angeführtes Pa			Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 091	3431	Α	06-05-1999	JP	11323174	A	26-11-1999
DE 343	9745	Α	15-05-1985	KEIN	IE		
US 418	4880	A	22-01-1980	DE	2641699		23-03-1978
				CA	1087336		07-10-1980
				FR	2364951		14-04-1978
				GB	1564252		02-04-1980
				JP	962460		20-07-1979
				JP	53042243		17-04-1978
				JP 	53044504 		29-11-1978 
EP 084	3029	Α	20-05-1998	DE	19647571		20-05-1998
				CN	1184869		17-06-1998
				JP	10168657		23-06-1998
				US	5969008	A 	19-10-1999
GB 228	4214	Α	31-05-1995	DE	4442158		01-06-1995
				FR	2713233		09-06-1995
				JP	7216234	Α	15-08-1995
EP 059	1676	Α	13-04-1994	AU	660564		29-06-1995
				AU	4893393		27-01-1994
				AU	674181		12-12-1996
				AU	5357794		09-05-1994
				CA CA	2090793 2146750	A A	10-04-1994 28-04-1994
				CN	1089209		13-07-1994
				CN	1216308	A,B A	12-05-1999
				CN	1225399		11-08-1999
				DE	69319607		13-08-1998
				DE	69319607		05-11-1998
				EP	0663934	Á	26-07-1995
				ĒS	2121098	Ť	16-11-1998
				JP	6200465	À	19-07-1994
•				JP	8502097	T	05-03-1996
				MX	9306259		29-04-1994
				WO	9409066		28-04-1994
				US	5665803		09-09-1997
				ZA	9306315	Α	23-03-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08K 9/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: W

WO 00/58396

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

5. Oktober 2000 (05.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/01616

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 2000 (26.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 13 810.9

26. März 1999 (26.03.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
QUARZWERKE GMBH [DE/DE]; Kaskadenweg 40,
D-50226 Frechen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FENTEN, Norbert [DE/DE]; Widdendorfer Strasse 21, D-50189 Elsdorf (DE). WOLF, Wilfried [DE/DE]; Am Maria Born 28a, D-50354 Hürth (DE).

(74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; An den Gärten 7, D-51491 Overath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF REDUCING THE DUST GENERATION OF SILICATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES STAUBVERHALTENS VON SILIKATEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for reducing the dust generation of silicates, according to which the crushed silicate is surface—coated with a polyorganosiloxane. The invention also relates to a silicate with reduced dust generation and to the use of said silicate as reinforcing filler in plastic materials.

### (57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, wobei das zerkleinerte Silikat mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten sowie die Verwendung des Silikates als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Figure	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar		Togo
BE	Belgien	GN	Guinea	MK		TJ	Tadschikistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MIK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Republik Mazedonien Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	IE	Irland			TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IL		MN	Mongolei	UA	Ukraine
BY			Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	~…	Zimodowo
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		



Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten.

Silikate, insbesondere nadelförmige Silikate wie beispielsweise Wollastonit, ein Kettensilikat, werden als verstärkende Füllstoffe für Kunststoffanwendungen eingesetzt.

10

Bei Wollastonit handelt es sich um ein natürliches Calciumsilikat der Formel Ca<sub>3</sub> [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]. Monokliner Wollastonit besteht aus SiO<sub>4</sub> -Tetraedern, die in Anordnung von Dreierketten der Formel [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6</sup> verbunden sind: Dabei sind die einzelnen Ketten durch Ca<sup>2+</sup>-Ionen miteinander verbunden. Dies erklärt, weshalb die Partikel des Wollastonits eine nadelförmige Struktur aufweisen können.

Wollastonit besitzt weiterhin vorteilhafte Stoffeigenschaften. Hierzu gehört beispielsweise das Fehlen von chemisch gebundenem Wasser, welches in anderen wasserenthaltenen Silikaten dazu führt, daß sich die Struktur beim Erhitzen durch Wasserverlust verändert. Dies würde im Falle der Einarbeitung in Kunststoffe dazu führen, daß ein verstärkender Effekt nicht mehr erzielt würde. Weitere Vorteile sind der geringe Schrumpfungsgrad beim Trocknen und beim Erhitzen, ein sehr geringer Expansionskoeffizient und gute mechanische Eigenschaften der hergestellten Kunststoffprodukte, die Wollastonit enthalten. Neben der Anwendung als Additiv für Kunststoffe wird Wollastonit auch verwendet zur Herstellung von keramischen Produkten, Sanitärartikeln und Porzellan.

Die vorliegende Erfindung betrifft vorwiegend den Einsatz des Wollastonites in Kunststoffen.

Dabei wird der Wollastonit als Füllstoff hergestellt durch Mahlung des gewonnenen Wollastonites mit nachfolgender Windsichtung. Man erhält dann nadelförmi-

ge Wollastonitteilchen, die entweder direkt in die Kunststoffmischung eingearbeitet werden oder in Form von polymeren Vormischungen mit Anteilen von 10 bis 40 Gew. % Wollastonit in die Kunststoffe eingearbeitet werden. Aufgrund der nadelförmigen Struktur des Wollastonites erzielt man eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Kunststoff und bei den daraus hergestellten Kunststofformteilen.

Zusätzlich wird gemäß dem Stand der Technik der Wollastonit häufig mit Silanverbindungen beschichtet, um eine bessere Einbindung in das Kunststoffmaterial zu erzielen. Dabei werden beispielsweise Oberflächenbeschichtungen mit Aminosilan, Epoxysilan, Methacrylsilan, Trimethylsilan, Vinylsilan oder Alkylsilan vorgenommen.

Diese Silikatmaterialien des Standes der Technik besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aufgrund der durch die Silanbeschichtung erhöhten Dispersität eine verstärkte Staubbildung aufweisen. Die Staubanteile sind feinstteilige Silikatteilchen, die im wesentlichen keine nadelförmige Struktur mehr aufweisen und daher im Kunststoff keinerlei Verstärkungseffekte bewirken können. Dies bedeutet, daß ein Teil des eingesetzten Silikatfüllstoffes nicht wirksam ist und lediglich als nicht verstärkender pulverförmiger Füllstoff wirkt.

Man hat versucht, diesen Nachteil zunächst dadurch zu beheben, daß man den Wollastonit verschiedenen Verfahren unterzogen hat, um das Staubverhalten zu mindern. Derartige Verfahren sind jedoch relativ kostenaufwendig und teuer und führen daher zu einer erheblichen Verteuerung dieses Rohstoffes, so daß er aus Kostengründen als verstärkender Füllstoff für Kunststoffe uninteressant wird. Damit ist dieser Rohstoff zu anderen Rohstoffen, wie Glasfasern oder anderen Fasermaterialien, die ebenfalls als verstärkende Füllstoffe eingesetzt werden, nicht mehr konkurrenzfähig.

Die technische Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, insbesondere von Wollastonit zur Verfügung zu stellen, das möglichst kostengünstig durchführbar ist und zu einer erheblichen Verringerung des Staubverhaltens des Wollastonites führt.

Dieses technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man das zerkleinerte Silikat, insbesondere den Wollastonit mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet.

Es wurde nämlich gefunden, daß im Gegensatz zu bisherigen Oberflächenbeschichtungen aus Silanen die Beschichtung mit Polyorganosiloxanen zu einer erheblichen Verminderung des Staubverhaltens von weit über 50 % gegenüber den Materialien des Standes des Technik führt. Die Oberflächenbeschichtung der Silikate ist ein einfacher kostengünstiger Prozeß. So werden die entsprechenden Oberflächenbeschichtungsmittel üblicherweise durch Mischen des Materials in einem Fluidmischer oberflächlich aufgebracht. Weiterhin ist diese Technik bei der Beschichtung mit entsprechenden Silanverbindungen bereits erprobt. Durch diese einfache Methode, das Staubverhalten der Silikate zu vermindern, sind die bisherigen mehrstufigen physikalischen Verfahren zur Verminderung des Staubverhaltens nicht mehr notwendig und können auf einfache Weise ersetzt werden.

Dabei war es besonders erstaunlich, daß eine Reduzierung des Staubverhaltens bei der Oberflächenbeschichtung mit entsprechenden Silanverbindungen nicht oder nur in geringem Maße eintritt, während die Beschichtung mit Polyorganosiloxanen zu signifikanten Verminderungen des Staubverhaltens führt. Hierzu wurden entsprechende Vergleichsversuche durchgeführt, die im experimentellen Teil der Anmeldung weiter beschrieben werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird für die Oberflächenbeschichtung ein Polyorganosiloxan in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt. Als besonders bevorzugtes Polyorganosiloxan wird ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt.



Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, läßt sich mit diesen Polyorganosiloxanen das Staubverhalten von Silikaten, insbesondere Calciummetasilikaten und ganz besonders bevorzugt Wollastoniten reduzieren.

<sup>5</sup> Überraschenderweise stellte sich hierbei heraus, daß durch die staubreduzierende Oberflächenbeschichtung eine gute Einbindung des Füllstoffes in das Kunststoffmaterial erzielt wurde. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanverbindungen wird hier derselbe Effekt erreicht wie mit entsprechenden funktionellen Silanverbindungen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Silikat mit reduziertem Staubverhalten, das mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist, einen Staubanteil nach Heubach von 500 bis 1200 mg/100 g besitzt und wobei das Silikat eine spezifische Oberfläche gemessen nach DIN 66132-BET von 0,5 bis 1,5 m²/g hat.

15

In bevorzugter Weise handelt es sich bei dem Silikat um ein Calciummetasilikat, besonders bevorzugt um einen Wollastonit. Das Silikat ist bevorzugt mit 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet. Als Oberflächenbeschichtungsmittel wird bevorzugt ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt. Das Silikat wird als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen, insbesondere Polyurethan, Polyamid und Polypropylen, eingesetzt. Die Herstellung des Silikates erfolgt durch Mahlen des Wollastonits auf einer entsprechenden Zerkleinerungsanlage wie beispielsweise einer Gegenstrahlprallmahlanlage. Das zerkleinerte Fertigprodukt wird dann aus der Zerkleinerungsanlage entnommen und in einem Fluidmischer mit dem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet. Diese Beschichtung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C infolge Reibungswärme. Nach dem Beschichten wird das Material auf Raumtemperatur gekühlt. Man erhält als Endprodukt einen staubarmen beschichten Wollastonit mit den oben angegebenen Eigenschaften.

3:

In den nachfolgenden Figuren wird das erfindungsgemäße Produkt näher gekennzeichnet.

20

- Fig 1 zeigt ein FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes als Pressling. Die Figur zeigt die Transmissionen in % in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>.
- <sup>5</sup> Fig. 2 zeigt ein weiteres FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes. Die Auswertung erfolgt als Darstellung der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Der Rohstoff Wollastonit wurde aus dem FTIR-Spektrum mathematisch subtrahiert.
- Fig. 3 zeigt den Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit von der Nadellänge. Dabei ist die Nadellänge in Nadellängenklassen in um angegeben.
- Fig. 4 zeigt den Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit des Nadeldurchmessers. Der Nadeldurchmesser wird in Nadeldurchmesserklassen in µm angegeben.
  - Fig. 5 zeigt schließlich das mittlere Länge-Durchmesser-Verhältnis des erfindungsgemäßen Produktes in Abhängigkeit von der Nadellänge. Die Nadellänge ist in Nadellängenklassen in µm angegeben.

Dieses Material wird bevorzugt als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen eingesetzt und führt hier zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zugfestigkeit und der Versteifung des Verbundstoffes. Besonders bevorzugt erfolgt der Einsatz als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen ausgewählt aus der Gruppe Polyurethan, Polyamid, Polypropylen. Weitere Vorteile liegen in einer hohen Durchsatzleistung am Extruder aufgrund guter Dispergierbarkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit des Materials, geringerer Schwindung und höherer Maßhaltigkeit der Wollastonit-haltigen polymeren Vormischung durch Verkleinerung des linearen Ausdehnungsqueffizienten. Die mit dem Material als verstärkendem Füllstoff hergestellten Kunststoffteile besitzen eine exzellente Oberflächenqualität aufgrund der feinteiligen Nadelstruktur des Materials. Weiterhin

wird die Wärmeformbeständigkeit verbessert und die Kriechneigung verringert. Durch den Einsatz der verstärkenden Füllstoffe wird auch eine Erhöhung der Oberflächenhärte der Vormischung, bedingt durch die Härte des Füllstoffes erzielt, mit einer optimalen Einbindung des Materials in den Kunststoff.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu beschränken.

### BEISPIELE

## Beispiel 1

## 5 Herstellung des mit Polyorganosiloxan beschichteten Wollastonits

1000 kg Wollastonit werden auf einer Gegenstrahlprallmahlanlage (Majac) zerkleinert. Die Strahlmühle arbeitet mit 2 Borcarbiddüsen und einem Arbeitsdruck von 7 bar. Der Sichter zum Abscheiden nicht zerkleinerter Grobpartikel wird mit einer Drehzahl in Höhe von 1800 U/min betrieben. Die Abscheidung des Fertigproduktes erfolgt im Filter.

75 kg des so zerkleinerten Wollastonits werden in einem Thyssen-Henschel-Fluidmischer FM250D mit 750 g eines Polysiloxan-Polyether-Copolymers 15 (TEGOSTAB B 8427, TH. GOLDSCHMIDT AG, Essen) beschichtet.

Die Drehzahl der Mischwerkzeuge (Bodenräumer, Fluidisierflügel. Hornwerkzeuge) beträgt 1200 U/min. Der Fluidmischer ist doppelwandig und ermöglicht das Einstellen bestimmter Temperaturprofile unabhängig von der Reibungswärme durch indirekte Beheizung mit heißem Wasser bzw. Wasserdampf. Das im Wollastonit eingestellte Temperaturprofil erreicht 80 °C.

Anschließend wird der beschichtete Wollastonit mit einer Materialtemperatur von 80 °C in einem doppelwandigem Kühlmischer (Thyssen-Henschel Typ 650) auf Raumtemperatur gekühlt. Die Mischwerkzeuge sind vergleichbar den Mischwerkzeugen des Fluidmischers. Die Drehzahl beträgt 140 U/min.

Man erhält als Endprodukt einen staubarmen, beschichteten Wollastonit.

Figur 1 zeigt ein FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes als Preßling. Die Figur zeigt die Transmissionen in % in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Die

Schwingungsbanden sind charakteristisch für das System Wollastonit beschichtet mit Polyorganosiloxanen.

Die Figur 2 zeigt ein weiteres FTIR-Spektrum des erhaltenen Produktes. Die Auswertung erfolgte als Darstellung der Absorbtion in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>. Es wurde nur die Wellenzahl von 2.400 bis 3.600 erfaßt und im Rahmen der vorliegenden Analyse der Rohstoff Wollastonit aus dem FTIR-Spektrum mathematisch substrahiert. Als Folge davon zeigt Figur 2 lediglich die Schwingungsbanden der Oberflächenbeschichtung, nämlich des Polyorganosiloxanes auf der Oberfläche von Wollastonit insbesondere im Bereich von 2.800 - 3.100 Wellenzahlen. In diesem Wellenzahlenbereich sind insbesondere die CH-Schwingungen typisch. Die so erhaltene Abbildung ist daher ein charakteristischer Fingerabdruck für das Oberflächenadditiv und beschreibt die besondere Struktur des verwendeten Polyorganosiloxans.

Die Figuren 3, 4 und 5 charakterisieren das erhaltene Produkt. bezüglich der Nadellänge (Figur 3), des Nadeldurchmessers (Figur 4) und des mittleren L/D-Verhältnisses (Länge-Durchmesser), in Abhängigkeit von der Nadellänge (Figur 5).

Beispiel 2

15

20

# Staubmessung

- In diesem Beispiel wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte erfindungsgemäße Produkt im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik auf ihr Staubverhalten untersucht. Im einzelnen wurden folgende Produkte geprüft:
  - a) Wollastonit gemäß Beispiel 1
- b) Wollastonit ohne Additiv (Stand der Technik)
  - c) Wollastonit mit Aminosilan als Additiv (Stand der Technik)

10

15



Die Bestimmung des Staubverhaltens wurde mit folgender Methode vorgenommen:

- 1. Staubmessung mit dem Dustmeter nach Heubach
- 5 2. Bestimmung der spezifische Oberfläche DIN 66132 BET
  - Staubmessung mit dem Dustmeter nach Heubach
    Für die Untersuchung wird ein Heubach-Dustmeter, eine Analysenwaage
    sowie ein Filter GF 92 (S + S) eingesetzt. Das Meßgerät besteht aus Basisgerät mit Luftmessung (Volumen, Temperatur, Antriebsmotor, Vakuumdruckpumpe). Es enthält Ausleger mit
    - Haltern f
      ür Aufbauten
    - Staubentwicklungsgefäß
    - Grobabschneider
    - Luftfiltrationsgefäß

## a) Montage

Das Saugrohr mit Schlaucholive wird fest auf den Gewindestutzen geschraubt, das Stabilisator-Rohr auf den Zapfen gesteckt, mit dem Klemmkloben fixiert und der Fuß an den Rohrenden befestigt. Die kurzen Stativstangen können an jeder Stelle des Auslegers fixiert werden. Mit Hilfe der Doppelmuffe und der Stativklemme wird der gewünschte Aufbau erstellt.

### 25 b) Funktion und Arbeitsweise

Die zu prüfende Substanz wird im rotierenden Staubentwicklunggefäß in Bewegung gehalten. Der Staub wird von einem axial eintretenden Luftstrom erfaßt und passiert einen Grobabschneider aus Glas, in dem grobe, nicht flugfähige Partikel sedimentieren. Der im Luftstrom verbleibende Staub wird auf einem Filter abgeschieden. Den zur Prüfung erforderlichen Luftdruck erzeugt eine Vakuum-Druck-Pumpe; druckseitig erfolgt die Luftmengenmessung.

## c) Durchführung der Messung

Einstellung des gewünschten Luftdurchflusses:

Empfohlen wird ein Luftvolumen von 100 I bei einer Meßdauer von 5 min (20 l/min).

Eine Einheit des Zählwerkes entspricht 0,1 l, d. h. für z. B. 100 l Luft sind am Sollwertsteller des vierstelligen Zählwerkes "1000" vorzuwählen. Das mit Filterpapier belegte Lutffiltrationsgefäß wird mit der Pumpe verbunden, das Nadelventil am Flowmeter ganz geöffnet, Netzschalter betätigt, Wahlschalter ausgerastet (Automatikbetrieb), am Sollwertsteller 20 l ("0200") vorgewählt. Nach Drücken der Taste "Start" setzt sich die Pumpe in Betrieb und schaltet nach 20 l selbsttätig ab. Das Nadelventil an der Pumpe wird soweit geschlossen bzw. geöffnet, bis die vorgewählten 20 l in genau 1 min. gefördert werden. Sämtliche weiteren Messungen erfolgen jetzt mit einem Durchfluß von 20 l Luft/min.

## d) Staubmessung

20

Das abgewogene Prüfgut wird in das Staubentwicklungsgefäß eingebracht; je nach Schüttdichte 25 g, 50 g oder 100 g. Bis zu einer Schüttdichte von 0,5 g/ml sollte die Einwaage 25 g bzw. 50 g betragen, darüber 100 g.

Vor Beginn der Messung wird das mit Filterpapier belegte Luftfiltrationsgefäß ausgewogen (m<sub>1</sub>). Am vierstelligen digitalen Sollwertsteller ist die gewünschte Luftmenge vorgewählt. Wenn alle Verbindungen vom Staubentwicklungsgefäß bis zur Pumpe hergestellt sind, drückt man die Taste "Start" und setzt sowohl den Getriebemotor als auch die Pumpe in Betrieb. Ist die vorgewählte Luftmenge erreicht, wird beides automatisch gestoppt. Erneutes Auswiegen des Filtrationsgefäßes ergibt m<sub>2</sub>. Der am Filter verbleibende Gummistopfen sollte vor der Wägung außen mit Putzpapier gereinigt werden.

e) Standard-Meßbedingungen für QW-Produkte

Die das Meßgerät durchströmende Luft wird immer durch einen vorgeschalteten

Trockenturm gefahren, um den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Staubentwicklung auszuschalten.

Luftvolumen:

20 l/min.

Meßdauer:

5 min.

Einwaage:

50 g

Filter:

GF 92, Schleichter & Schüll

f) Auswertung

Die Staubungszahl "s" entspricht der von 100 g Prüfgut bei den normierten Bedingungen entwickelten Staubmenge in mg.

Sie wird nach folgender Gleichung berechnet :

$$m_2 - m_1$$

s = ----- x  $10^5$ 

Hierin bedeuten:

25 m<sub>0</sub> Einwaage in g der Probe

m<sub>1</sub> Masse des Filtergehäuses mit eingelegtem Filter vor der Messung

m₂ Masse des Filtergehäuses mit eingelegtem Filter nach der Messung

Die Staubungszahl "s" aller drei Proben wurde ermittelt. Die Tabelle 1 zeigt die Staubungszahl in mg/100 g.



Material	Staubungszahl
	[mg/100 g]
Wollastonit nach Beispiel 1	700
Wollastonit ohne Additiv	1.200
Wollastonit mit Aminosilan	1.500

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der Wollastonit gemäß Beispiel 1 eine um mehr als 50 % niedrigere Staubzahl aufweist als der Wollastonit gemäß dem Stand der Technik, der mit Aminosilan beschichtet ist.

- 2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach DIN 66132 BET
- In dem nachfolgenden Versuch wurde die spezifische Oberfläche des Wollastonit gemäß Beispiel 1 sowie der Vergleichsprodukte aus dem Stand der Technik ermittelt. Die spezifische Oberfläche ist bei Materialien besonders hoch, die einen hohen Staubanteil enthalten, da der Staub eine große spezifische Oberfläche besitzt. Für die drei Produkte konnten folgende Daten ermittelt werden, die in Tabel15 le 2 dargestellt sind.

Tabelle 2:

Material	spez. Oberfläche
·	[m²/g]
Wollastonit nach Beispiel 1	0,8
Wollastonit mit Aminosilan	1,2

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäßen Produktes geringer ist als die spezifische Oberfläche des Wollastonits mit Aminosilan.

# Beispiel 3

# Herstellung eines Formteiles aus Kunststoff (Polyurethan) mit verstärkendem Füllstoff Wollastonit

Mit dem Wollastonit-Produkt aus Beispiel 1 sowie mit einem Vergleichsprodukt, nämlich Wollastonit mit Aminosilan beschichtet, wurde ein Kunststofformteil folgender Zusammensetzung hergestellt :

### 10 Polyol

Polyether 64,4 Gew.TI Glycerin / 85 PO / 15 EO, OHZ = 35

Diethytoluylendiamin 35 Gew.Tl

Diazabicyclooctan 0,5 Gew.Tl

Dibutylzimtdilaurat 0,1 Gew.Tl

15

# Semiprepolymer

Polyether Glycerin / 85 PO / 15 EO , OHZ = 35

Diphenylmethan - 4,4'- Diisocyanat

NCO-Gehalt 18 %

20

Das Mischungsverhältnis betrug 100 Gew.Tl Polyol und 107 Gew.Tl Semiprepolymer sowie 20 Gew.Tl Wollastonit im Elastomer. Aus dem so hergestellten Kunststoff wurde ein Kunststofformteil spritzgegegossen und auf seine mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Es wurden die nachfolgenden in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse erzielt:

Tabelle 4:

	Wollastonit mit	Wollastonit nach
	Aminosilan	Beispiel 1
Shore D Härte nach DIN 53505	63	64
Zugfestigkeit nach DIN 53455	25	25
Bruchdehnung in % nach DIN 53455	100	130
Biege-E-Modul (Mpa) nach DIN 53457	1.600	1.800
Schwindung in % nach DIN 53464	0,5	0,4

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes, in dem das Wollastonit gemäß Beispiel 1 eingesetzt wird, gegenüber den mechanischen Eigenschaften herkömmlicher verstärkter Kunststoffe, überlegen ist.

# Beispiel 4

: )

# Herstellung eines Formteils aus Kunststoff (Polypropylen) mit verstärkendem Füllstoff Wollastonit

Es wird ein Polypropylen Copolymer hergestellt mit einem Anteil von 20 Gew.-% Wollastonit gemäß Beispiel 1 sowie mit einem Vergleichsprodukt, nämlich Wollastonit mit Alkylsilan beschichtet. Aus diesem Material wird ein Kunststofformteil hergestellt und seine mechanischen Eigenschaften ermittelt. Es wurden die nachfolgenden in Tabelle 5 angegebenen Ergebnisse erzielt:

Tabelle 5:

	Wollastonit mit	Wollastonit nach
·	Alkylsilan	Beispiel 1
Zugfestigkeit (MPa) DIN 53455	18,4	19,1
Reißdehnung (%) DIN 53455	30,4	17,9
E-Modul (Gpa) DIN 53457	2,266	2,233
Schlagzähigkeit (Izod) (kJ/m³)		
ohne Kerbe, Iso 180	50,4	89,0
mit Kerbe, Iso 180	19,0	23,5
Formbeständigkeit in der Wärme HDT-B (°C) DIN 53461	123	115

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die mechanschen Eigenschaften des Kunststoffes, in dem Wollastonit gemäß Beispiel 1 eingesetzt wird, gegenüber herkömmlich verstärktem Polypropylen verbessert sind.

5

25.

30

## Patentansprüche

- Verfahren zur Reduzierung des Staubverhaltens von Silikaten, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte Silikat mit einem Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Beschichtung 0,1 bis 4 Gew.-% eines Polyorganosiloxans eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Polyorganosiloxans eingesetzt werden.
- 4. Verfahren nach den Anprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyorganosiloxan ein Polysiloxan-Polyether-Copolymer eingesetzt wird.
  - 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat Calciummetasilikat eingesetzt wird.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikat Wollastonit eingesetzt wird.
  - 7. Silikat mit reduziertem Staubverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist und die folgenden Eigenschaften aufweist:
    - spezifische Oberfläche (DIN66132-BET) 0,5 bis 1,5 m²/g
    - Staubanteil (nach Heubach) 500 bis 1200 mg/100g
  - 8. Silikat nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein Calciummetasilikat ist.

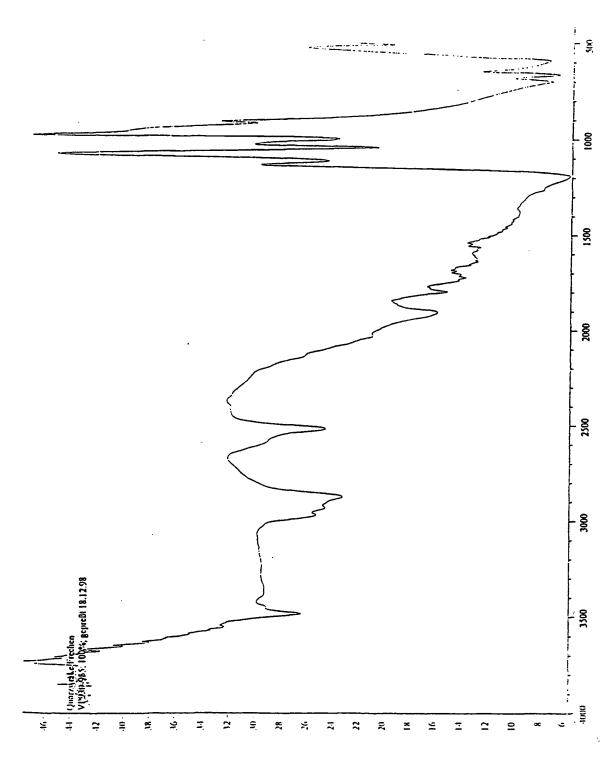
5

15

- 9. Silikat nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Wollastonit ist.
- 10. Silikat nach den Ansprüchen 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit 0,1 bis 4 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist.
- 11. Silikat nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,5 bis 1,5 Gew.-% Polyorganosiloxan oberflächenbeschichtet ist.
- 10 12. Silikat nach den Anprüchen 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Polysiloxan-Polyether-Copolymer oberflächenbeschichtet ist.
  - 13. Verwendung des Silikates nach den Ansprüchen 7 bis 12 als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen.
  - 14. Verwendung nach Anspruch 13 als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen ausgewählt aus der Gruppe Polyurethan, Polyamid und Polypropylen.

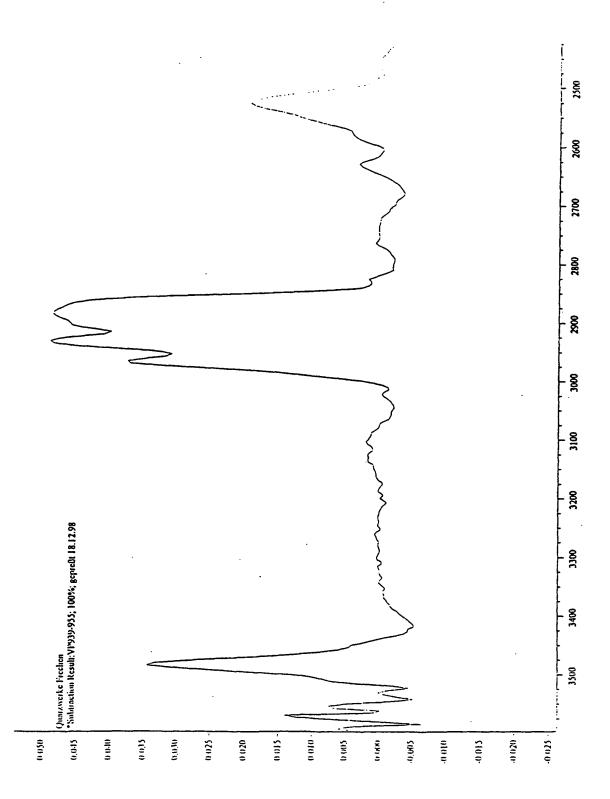
# THIS PAGE BLANK (USPTO)





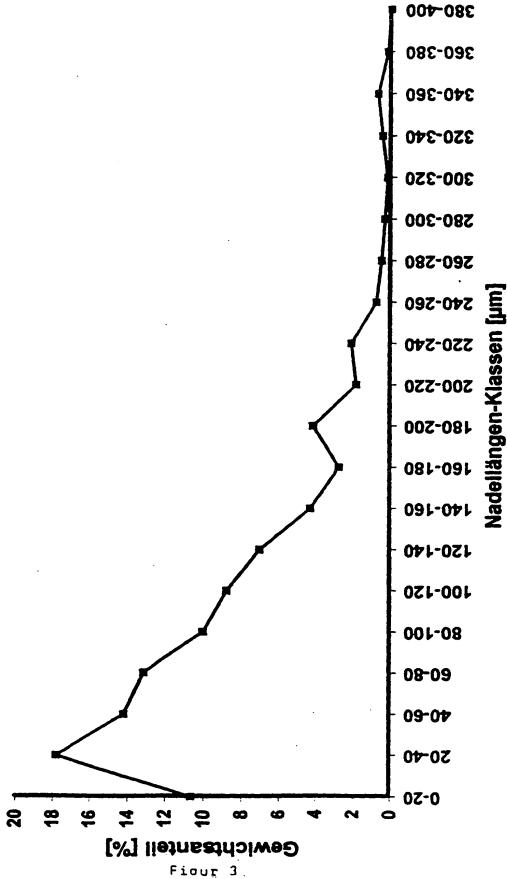
THIS PAGE BLANK (USPTO)









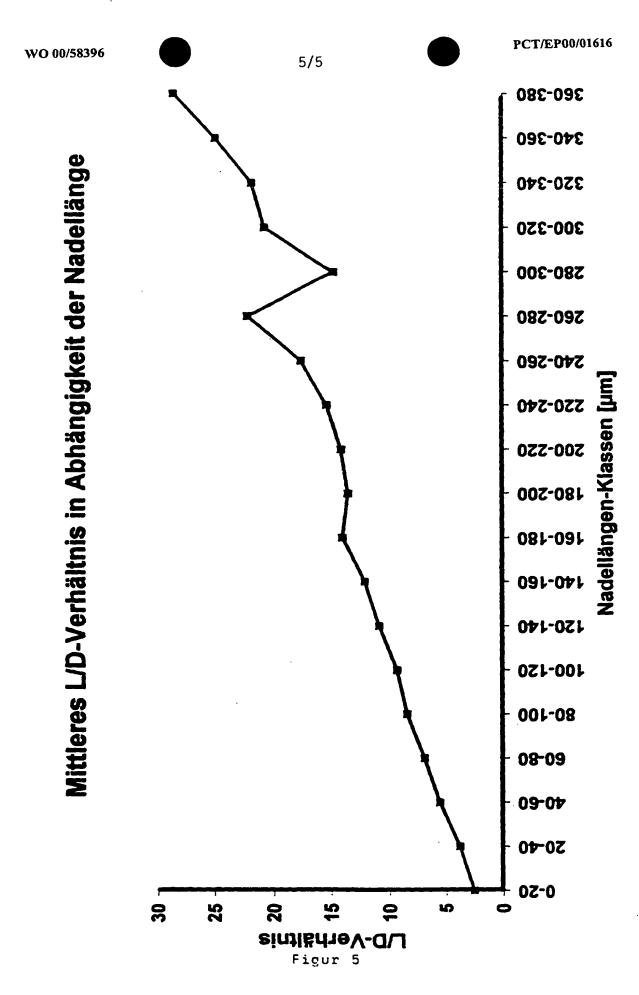


**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 





ERSATZBLATT (REGEL 26)

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Inter	onal	Application No
T/	ΈP	00/01616

# A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### **B. FIELDS SEARCHED**

 $\begin{tabular}{ll} \begin{tabular}{ll} Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) \\ \begin{tabular}{ll} IPC & 7 & C08K \end{tabular}$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

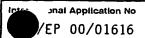
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  0 913 431 A (TODA KOGYO CORP) ay 1999 (1999-05-06) e 7, line 15 -page 8, line 32 e 11, line 35 - line 54 34 39 745 A (LUGATO CHEMIE DR CHTEMANN G) 15 May 1985 (1985-05-15) e 4, paragraph 4 -page 6, paragraph 1	1-14 1-3,5-14
ay 1999 (1999-05-06) e 7, line 15 -page 8, line 32 e 11, line 35 - line 54 34 39 745 A (LUGATO CHEMIE DR CHTEMANN G) 15 May 1985 (1985-05-15)	
CHTEMANN G) 15 May 1985 (1985-05-15)	1-3,5-14
	1
4 184 880 A (HUBER PETER ET AL) January 1980 (1980-01-22) aim 1	1-3,5-14
0 843 029 A (BAYER AG) May 1998 (1998-05-20) aims 1,2	1-3,5-12
	January 1980 (1980-01-22) aim 1  O 843 029 A (BAYER AG) May 1998 (1998-05-20)

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "8" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 July 2000	02/08/2000
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT





C (Continu			0/01616
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	·	<u> </u>
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 7, 17 August 1998 (1998-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 82241, METCALFE, E.: "Silicon-based flame retardants" XP002142088 abstract & RECENT ADV. FLAME RETARD. POLYM. MATER., vol. 8, 1997, pages 129-135,		1-3,5-12
X	GB 2 284 214 A (GEN ELECTRIC) 31 May 1995 (1995-05-31) page 8, line 10 - line 30		1,7,13, 14
A	EP 0 591 676 A (KIMBERLY CLARK CO) 13 April 1994 (1994-04-13)		1,4
	·	•	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

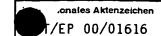
onal Application No.

Patent document		Publication	Patent family	Publication
cited in search report		date	member(s)	date
EP 0913431	Α	06-05-1999	JP 11323174 A	26-11-1999
DE 3439745	Α	15-05-1985	NONE	
US 4184880	Α	22-01-1980	DE 2641699 A	23-03-1978
			CA 1087336 A	07-10-1980
			FR 2364951 A	14-04-1978
			GB 1564252 A	02-04-1980
			JP 962460 C	20-07-1979
			JP 53042243 A	17-04-1978
			JP 53044504 B	29-11-1978
EP 0843029	Α	20-05-1998	DE 19647571 A	20-05-1998
			CN 1184869 A	17-06-1998
			JP 10168657 A	23-06-1998
			US 5969008 A	19-10-1999
GB 2284214	Α	31-05-1995	DE 4442158 A	01-06-1995
			FR 2713233 A	09-06-1995
			JP 7216234 A	15-08-1995
EP 0591676	Α	13-04-1994	AU 660564 B	29-06-1995
			AU 4893393 A	27-01-1994
			AU 674181 B	12-12-1996
			AU 5357794 A	09-05-1994
			CA 2090793 A	10-04-1994
			CA 2146750 A	28-04-1994
			CN 1089209 A,B	13-07-1994
			CN 1216308 A	12-05-1999
			CN 1225399 A	11-08-1999
			DE 69319607 D	13-08-1998
			DE 69319607 T	05-11-1998
			EP 0663934 A ES 2121098 T	26-07-1995 16-11-1998
				19-07-1998
			JP 6200465 A JP 8502097 T	05-03-1994
			MX 9306259 A	29-04-1994
			WO 9409066 A	28-04-1994
			US 5665803 A	09-09-1997
			ZA 9306315 A	23-03-1994
			7V 3200312 K	23 03 1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT





# A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 7 C08K9/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

		T
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Ρ,Χ	EP 0 913 431 A (TODA KOGYO CORP) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Seite 7, Zeile 15 -Seite 8, Zeile 32 Seite 11, Zeile 35 - Zeile 54	1-14
X	DE 34 39 745 A (LUGATO CHEMIE DR BUECHTEMANN G) 15. Mai 1985 (1985-05-15) Seite 4, Absatz 4 -Seite 6, Absatz 1	1-3,5-14
X	US 4 184 880 A (HUBER PETER ET AL) 22. Januar 1980 (1980-01-22) Anspruch 1	1-3,5-14
Χ .	EP 0 843 029 A (BAYER AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Ansprüche 1,2 	1-3,5-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> </ul>	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
anderen im Hecherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt wert soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. Juli 2000 02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Andriollo, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



C (Fortrot	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	1/EF 00	7 0 10 10
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 7, 17. August 1998 (1998-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 82241, METCALFE, E.: "Silicon-based flame retardants" XP002142088 Zusammenfassung & RECENT ADV. FLAME RETARD. POLYM. MATER., Bd. 8, 1997, Seiten 129-135,		1-3,5-12
X	GB 2 284 214 A (GEN ELECTRIC) 31. Mai 1995 (1995-05-31) Seite 8, Zeile 10 - Zeile 30		1,7,13, 14
A	EP 0 591 676 A (KIMBERLY CLARK CO) 13. April 1994 (1994-04-13)		1,4
	·		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

T/EP 00/01616

	techerchenberic Irtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	0913431	Α	06-05-1999	JP	11323174 A	26-11-1999
DE	3439745	Α	15-05-1985	KEIN	IE	
US	4184880	Α	22-01-1980	DE	2641699 A	23-03-1978
				CA	1087336 A	07-10-1980
				FR	2364951 A	14-04-1978
				GB	1564252 A	02-04-1980
				JP	962460 C	20-07-1979
				JP	53042243 A	17-04-1978
				JP 	53044504 B	29-11-1978
EP	0843029	A <sub>.</sub>	20-05-1998	DE	19647571 A	20-05-1998
				CN	1184869 A	17-06-1998
				JP	10168657 A	23-06-1998
				US 	5969008 A	19-10-1999
GB	2284214	A	31-05-1995	DE	4442158 A	01-06-1995
				FR	2713233 A	09-06-1995
				JP	7216234 A	15-08-1995
EP	0591676	A	13-04-1994	AU	660564 B	29-06-1995
				AU	4893393 .A	27-01-1994
				AU	674181 B	12-12-1996
				AU	5357794 A	09-05-1994
			•	CA	2090793 A	10-04-1994
				CA	2146750 A	28-04-1994
				CN	1089209 A,B	13-07-1994
				CN	1216308 A	12-05-1999
				СИ	1225399 A	11-08-1999
				DE	69319607 D	13-08-1998
				DE	69319607 T	05-11-1998
				EP	0663934 A	26-07-1995
÷				ES	2121098 T	16-11-1998
				JP	6200465 A	19-07-1994
				JP	8502097 T	05-03-1996
				MX	9306259 A	29-04-1994
				WO	9409066 A	28-04-1994
				US Za	5665803 A 9306315 A	09-09-1997 23-03-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)